

2,4-二硝基苯丙氨酸钠盐·2,4-二硝基苯丙氨酸 的合成、分子结构和二次谐波效应

刘世雄 李宋贤 林立峰 林帆

(福州大学固体材料研究中心,福州 350002)

合成了一种新的有非线性光学性能的标题化合物晶体 NaAP·HAP。晶体属正交晶系,空间群为 $P2_12_1$, $a=25.773(6)$, $b=12.377(3)$, $c=7.2037(6)\text{\AA}$, $Z=4$, $D_c=1.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。晶体结构由 HAP 分子(2,4-二硝基苯丙氨酸)、 AP^- 离子和 Na^+ 离子组成。 Na^+ 离子由周围的六个氧原子形成扭曲的八面体配位。这些 NaO_6 八面体通过共点形成无限链状结构。可用晶体结构的空位因素来解释实验测定的 MAP 和 NaAP·HAP 的二次谐波相对强度的顺序。

关键词: 2,4-二硝基苯丙氨酸钠 酸-盐化合物 晶体结构 二次谐波效应

J.L.Oudar 和 R.Hierle 报道了 2,4-二硝基苯丙氨酸甲酯(MAP)晶体的非线性光学性能⁽¹⁾。然而,该晶体熔点很低(69℃),机械强度较差,生长条件苛刻,至今尚未见已具有应用价值的报道。我们合成了 2,4-二硝基苯丙氨酸及其钾盐、钠盐、锂盐、铷盐、铯盐、钽盐和吡啶鎓盐,研究了它们的结构化学和二次谐波效应。作为系列研究之一,本文报道了 NaAP·HAP 的合成、分子结构和良好的二次谐波效应。

实 验

一.合成:将 2,4-二硝基苯与 L-(α)丙氨酸在酮醇溶剂中反应,经萃取、分离、提纯,得到 2,4-二硝基苯丙氨酸(HAP)。然后将 NaOH 饱和溶液加入 HAP 的无水乙醇溶液中,生成黄色柱状标题化合物单晶。

元素分析结果,实验值(按实验式 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Na}$ 计算值)%: C, 39.02 (40.60); H, 3.22 (3.22); N, 15.41 (15.79); Na, 4.40 (4.32)。晶体的熔点为 $223.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

二.衍射实验:选取大小为 $0.14\times 0.18\times 0.55\text{mm}^3$ 的 NaAP·HAP 黄色长方柱状单晶,在 AFC5R 四圆衍射仪上进行衍射实验。晶体属正交晶系, $a=25.773(6)$, $b=12.377(3)$, $c=7.2037(6)\text{\AA}$, $V=2298\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.57\text{cm}^{-1}$, $F(000)=1096$ 。采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线和 $\omega-2\theta$ 扫描方式,在 $\theta<26^\circ$ 范围内收集到 3295 个衍射强度数据(收集区间为 $h, 0$ 至 15 ; $k, 0$ 至 32 ; $l, -9$ 至 9)。强度数据经 LP 因子和经验吸收校正。衍射强度的系统消光规律指出,晶体的空间群唯一地确定为 $P2_12_1$ 。

结构计算是在 Micro VAX II 计算机上用 TEXSAN 程序系统进行的。晶体结构用直接法解出。除了与 O(6) 原子连接的氢原子外,所有其他的氢原子的位置用差值 Fourier 合成和 Hydrogen 程序联合解出。氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构因子计算,但不参加修正。利用 $I>3\sigma(I)$ 的衍射强度的 1804 个平均值对 37 个独立的非氢原子的坐标和各向异性温

度因子进行全矩阵最小二乘修正。最终的偏离因子为 $R=0.049$, $R_w=0.069$, $W=1/\sigma^2(F_0)$ 。在最终的差值电子密度图上, 最大峰的电子数为 $0.26e/\text{Å}^3$ 。非氢原子的坐标、等效温度因子以及氢原子的坐标和各向同性温度因子列于表 1。

表 1 原子坐标和热参数
Table 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters

atom	x	y	z	B(eq.)	atom	x	y	z	B(eq.)
Na	0.2548(1)	-0.0175(2)	0.0668(4)	3.3(2)	C9	-0.1471(5)	0.4883(7)	0.656(1)	3.3(6)
O1	0.0455(3)	0.5428(7)	-0.270(1)	7.5(5)	C11	0.1705(3)	0.5441(5)	0.246(1)	2.6(4)
O2	0.0956(4)	0.4229(6)	-0.1618(9)	6.0(5)	C12	0.1571(4)	0.4933(6)	0.410(1)	3.5(5)
O3	0.0653(4)	0.2778(5)	0.431(1)	5.3(4)	C13	0.1649(4)	0.3831(6)	0.439(1)	4.0(5)
O4	-0.0020(3)	0.3221(5)	0.5972(9)	4.6(4)	C14	0.1867(4)	0.3252(6)	0.297(1)	3.2(5)
O5	-0.1933(3)	0.5098(5)	0.6675(7)	3.8(4)	C15	0.1981(4)	0.3658(6)	0.127(1)	3.6(5)
O6	-0.1226(3)	0.4261(5)	0.7774(8)	4.9(4)	C16	0.1878(4)	0.4770(6)	0.099(1)	3.2(4)
O11	0.2190(4)	0.1588(5)	0.201(1)	7.9(5)	C17	0.1525(4)	0.7289(5)	0.370(1)	2.3(4)
O12	0.1906(4)	0.1729(5)	0.480(1)	7.8(5)	C18	0.0936(7)	0.7378(7)	0.390(1)	6.5(8)
O13	0.2176(3)	0.4526(6)	-0.1979(8)	5.7(4)	C19	0.1769(4)	0.8344(6)	0.321(1)	2.8(5)
O14	0.1905(3)	0.6111(6)	-0.1254(8)	5.8(4)	H1	0.1821	0.6730	0.0973	4.6
O15	0.1761(2)	0.9083(4)	0.4449(7)	3.6(3)	H2	-0.0609	0.4239	0.5821	4.0
O16	0.1971(3)	0.8479(4)	0.1721(8)	4.5(3)	H3	-0.0804	0.5810	0.1829	4.3
N1	-0.0688(3)	0.4686(5)	0.481(1)	3.9(4)	H4	-0.0259	0.5895	-0.0737	5.3
N2	0.0592(4)	0.4799(7)	-0.148(1)	4.6(6)	H5	0.0714	0.3705	0.1492	4.6
N3	0.0255(4)	0.3305(6)	0.461(1)	3.7(5)	H6	-0.1322	0.5312	0.3955	4.7
N11	0.1622(3)	0.6523(5)	0.2235(8)	3.9(4)	H7	-0.0828	0.6543	0.6692	5.6
N12	0.1986(4)	0.2103(6)	0.330(2)	5.2(5)	H8	-0.0812	0.6820	0.4593	5.6
N13	0.1988(4)	0.5177(7)	-0.085(1)	4.8(5)	H9	-0.1331	0.6893	0.5674	5.6
C1	-0.0348(4)	0.4709(6)	0.333(1)	2.5(4)	H10	0.1422	0.5352	0.5061	4.3
C2	-0.0494(4)	0.5390(6)	0.178(1)	3.6(5)	H11	0.1554	0.3488	0.5522	5.0
C3	-0.0179(5)	0.5437(6)	0.027(1)	4.5(6)	H12	0.2115	0.3215	0.0298	4.3
C4	0.0279(4)	0.4769(7)	0.020(1)	4.0(5)	H13	0.1671	0.7031	0.4828	2.4
C5	0.0404(4)	0.4130(6)	0.157(1)	3.6(5)	H14	0.0858	0.7858	0.4877	7.9
C6	0.0086(4)	0.4070(6)	0.313(1)	3.4(5)	H15	0.0797	0.7649	0.2765	7.9
C7	-0.1134(4)	0.5323(7)	0.507(1)	4.0(5)	H16	0.0799	0.6686	0.4143	7.9
C8	-0.1012(4)	0.6503(7)	0.555(1)	4.7(5)					

三. ^1H 核磁共振谱: 用 FT-80A 型核磁共振谱仪, 以 TMS (四甲基硅烷) 为内标, 以 DMSO- d_6 (二甲亚砜) 为溶剂, 室温下测定, 结果示于表 2。并测经 D_2O 交换的 NMR。

表 2 ^1H NMR 数据(内标:TMS, 溶剂:DMSO- d_6)
Table 2 ^1H NMR Data (Internal Standard: TMS, Solvent: DMSO- d_6)

characteristic	$-\text{CH}_3$	$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$	$-\overset{ }{\text{N}}-\text{H}$				$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
δ value (ppm)	1.45	4.29	6.58	7.13	8.23	8.88	9.27
	6H,d	2H,m	2H,m	2H,d	2H,q	2H,d	1H,d

m, multiplet; d, doublet; q, quadruplet

四. 晶体粉末二次谐波强度的测定: 使用基波波长为 $1.079\mu\text{m}$ 的激光源, 测得经提纯的 NaAP · HAP 晶体粉末的二次谐波讯号强度为磷酸二氢钾 (KDP) 的 5 倍, 即

$$I_{2\omega(\text{NaAP} \cdot \text{HAP})} = (5 \pm 0.5) I_{2\omega(\text{KDP})}$$

结果与讨论

一. 晶体结构: 标题化合物分子中主要的键长和键角值列于表 3。分子构型图和晶胞内分子堆积图分别绘于图 1 和图 2。

表 3 原子间距(Å)和原子间角(°)

Table 3 Interatomic Distances (Å) and Angles(°)

Na-O(5 ^I)	2.337(8)	Na-O(5 ^{II})	2.340(7)	Na-O(16 ^{III})	2.357(7)	Na-O(5 ^{IV})	2.401(6)
Na-O(12 ^V)	2.463(8)	Na-O(11)	2.560(7)	O(1)-N(2)	1.23(1)	O(4)-N(3)	1.216(9)
O(5)-C(9)	1.22(1)	O(6)-C(9)	1.32(1)	O(12)-N(12)	1.20(1)	O(13)-N(13)	1.243(9)
O(15)-C(19)	1.277(9)	O(16)-C(19)	1.21(1)	N(1)-C(1)	1.38(1)	N(1)-C(7)	1.41(1)
N(2)-C(4)	1.46(1)	N(3)-C(6)	1.49(1)	N(11)-C(11)	1.366(9)	N(11)-C(17)	1.44(1)
N(12)-C(14)	1.48(1)	N(13)-C(16)	1.44(1)	C(1)-C(6)	1.38(1)	C(1)-C(2)	1.45(1)
C(2)-C(3)	1.36(1)	C(3)-C(4)	1.44(1)	C(4)-C(5)	1.30(1)	C(5)-C(6)	1.40(1)
C(7)-C(9)	1.49(1)	C(7)-C(8)	1.53(1)	C(17)-C(19)	1.49(1)	C(17)-C(18)	1.53(2)
O(3)···C(13)	2.68(1)	O(6)···O(15 ^{VI})	2.440(8)				

O(5 ^I)-Na-O(5 ^{II})	166.6(2)	O(5 ^I)-Na-O(12 ^V)	84.9(3)	O(5 ^I)-Na-O(11)	82.0(3)
O(5 ^{II})-Na-O(16 ^{III})	84.7(3)	O(5 ^{II})-Na-O(15 ^{IV})	99.0(2)	O(16 ^{III})-Na-O(12 ^V)	83.7(3)
O(16 ^{III})-Na-O(11)	104.7(3)	O(15 ^{IV})-Na-O(12 ^V)	85.6(3)	O(12 ^V)-Na-O(11)	165.3(4)
N(12)-O(11)-Na	150.8(7)	N(12 ^V)-O(12 ^V)-Na	115.6(8)	C(19 ^{IV})-O(15 ^{VI})-Na	130.3(6)
C(1)-N(1)-C(7)	127.5(7)	O(4)-N(3)-O(3)	125.4(8)	C(11)-N(11)-C(17)	125.8(6)
O(12)-N(12)-O(11)	123.4(9)	C(6)-C(1)-N(1)	125.6(7)	N(1)-C(1)-C(2)	116.3(8)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(8)	C(3)-C(4)-N(2)	117.8(8)	C(4)-C(5)-C(6)	120(1)
C(5)-C(6)-N(3)	116.0(9)	O(5)-C(9)-O(6)	123.2(9)	O(6)-C(9)-C(7)	114(1)
N(11)-C(11)-C(12)	120.5(7)	C(12)-C(11)-C(16)	116.8(6)	C(14)-C(13)-C(12)	117.1(9)
C(15)-C(14)-N(12)	117.4(8)	C(14)-C(15)-C(16)	116.9(7)	C(15)-C(16)-N(13)	115.9(7)
C(11)-C(16)-N(13)	122.8(7)	O(16)-C(19)-O(15)	121.9(7)		

(I) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$

(II) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

(III) $x, y - 1, z$

(IV) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$

(V) $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$

(VI) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

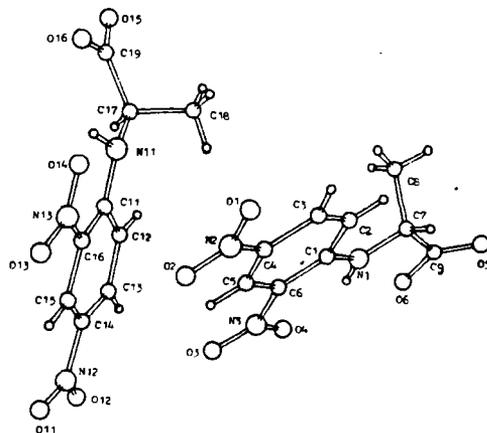


图 1 分子构型图
Fig.1 A perspective view
of the title molecule

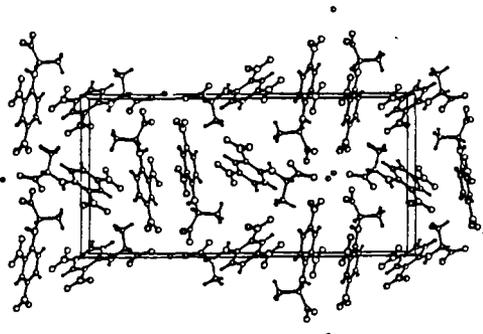


图 2 晶胞内分子沿 C 轴的堆积
Fig.2 Packing diagram of the title compound
molecules in a unit cell along C axis

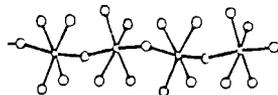


图 3 共用氧原子顶点的 NaO₆
八面体的链状结构
Fig.3 Infinite NaO₆ octahedra chain
by sharing oxygen atom vertices

Na 离子由周围的六个氧原子形成扭曲的八面体配位, Na-O 键键长在 2.337Å 至 2.560Å 之间, 相邻的氧原子与 Na 原子之间的键角在 81.5° 至 108.5° 之

间。这六个氧原子来自本晶胞或邻近晶胞的六个分子碎片中的硝基上氧原子(O(11), O(12))和羧基上氧原子(O(15), O(16))和分别属于两个分子碎片的两个O(5)。由于 $2_1[001]$ 螺旋对称操作和C矢量平移操作, 这些钠的配位多面体沿着C轴向形成共用氧原子顶点的 NaO_6 八面体无限长链状结构(见图3)。相邻的两个 NaO_6 八面体的两个Na原子的原子间距均为 $3.6362(9)$ Å, 它小于Na原子的范氏半径之和(3.80 Å)。

值得指出的是, 在 $\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 的两个羧基上的四个氧原子(O(5)、O(6)、O(15)、O(16))中, 唯有O(6)原子不进入任一Na配位多面体的内界, 最短的 $\text{Na} \cdots \text{O}(6)$ 原子间距为 $3.538(8)$ Å。而且羧基 $\text{C}(19) \begin{matrix} \text{O}(15) \\ \diagdown \\ \text{O}(16) \end{matrix}$ 中碳-氧键长平均化程度比起羧基 $\text{C}(9) \begin{matrix} \text{O}(5) \\ \diagdown \\ \text{O}(6) \end{matrix}$ 中的要大。尽管尚无法从差值电子密度图上找出与O(6)相连的氢原子的位置, 但上述迹象已表明, 含有O(6)原子的分子碎片是 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 分子(HAP分子), 其中羧基部分为 $\text{C}(9) \begin{matrix} \text{O}(5) \\ \diagdown \\ \text{O}(6) \end{matrix} - \text{H}$; 而含有O(15)和O(16)原子的分子碎片为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4\text{COO}^-$ 离子(AP⁻酸根离子)。标题化合物的分子式亦为元素分析和 ^1H NMR实验所证实。

在 $\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 的N-C键长中, 氮原子与苯环上碳原子间的键长较短。这种现象已在MAP⁽²⁾中观察到。然而, $\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 中的键长缩短现象不如MAP那么显著。在 $\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 分子中, 所有硝基平面与其相邻的苯环平面之间的二面角为 3 至 7° 。

在晶体中, $\text{O}(6) \cdots \text{O}(15^{\text{VI}})$ 原子间距为 2.440 Å (见表3)。这是存在很强的分子间氢键 $\text{O}(6) - \text{H} \cdots \text{O}(15^{\text{VI}})$ 的指征。晶体中同时存在 $\text{C}(13) - \text{H}(11) \cdots \text{O}(3)$ 氢键。 $\text{O}(3) \cdots \text{C}(13)$ 间距为 2.88 Å, $\text{O}(3) \cdots \text{H}(11) - \text{C}(13)$ 原子间角为 95.2° 。Klcmprer等⁽³⁾在研究 $\text{CF}_3\text{COONa} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ 的红外光谱时, 曾预测该酸-盐化合物存在强的氢键。本文则通过晶体结构分析证实了 $\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 的氢键存在。

二.核磁共振谱分析: 在标题化合物分子中, 两个 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 的化学环境有所不同(一个与 $-\text{COO}^-$ 基团相连, 另一个与 $-\text{COOH}$ 相连)。溶液中 $-\text{N}-\text{H}$ 基受 $-\text{COOH}$ 基影响而削弱了交换速度, 因此 $-\text{N}-\text{H}$ 的质子对 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 的质子有偶合作用。这些都是 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 峰为多重峰的原因。在 NaAPHAP 分子中由于取代基存在, N-C单键及 $\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}$ 中C-C单键旋转受阻。在溶液中, 分子很可能存在两种不同的构型: $-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}$ 和 $-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 。因此, $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ 中质子吸收峰为二重峰。

$\text{NaAP} \cdot \text{HAP}$ 样品在 D_2O 溶液中全部电离成 AP^- 离子和 Na^+ 离子, $-\text{N}-\text{H}$ 的活跃氢也与 D_2O 交换。因此, 两个 $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 化学环境相同, 溶液中又不存在偶合作用。这样, 在 D_2O 交换后的NMR谱图中, $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ 峰退化为简单的四重峰, 而且 $-\text{N}-\text{H}$ 和 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$ 的活泼氢均被 D_2O 交换, $-\text{N}-\text{H}$ 峰和 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$ 峰也就消失。

三.主要倍频分子碎片与晶体倍频效应的关系: NaAP 分子、 HAP 分子和 MAP 分子均具有 π 共轭体系 $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}$ 。已知 MAP 分子的倍频效应主要来源于这个 π 共轭体系, 而且该分子的倍频效应的大小与这三个衍生物的母体2,4-二硝基苯胺相近⁽⁴⁾。因而, 我们认为 $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}$ 分子碎片也是 NaAP 和 HAP 分子的主要倍频分子碎片。若把该分子碎片中胺基的N原子与4位硝基的N原子连线当作分子碎片坐标系的a轴, INDO量化计算与实验测量均表明该分子碎片的倍频张量元 β_{aaa} 至少要数倍于它其余的倍频张量元 β_{ijk} ⁽⁴⁾。

一维倍频基团的 C_{∞} 轴与晶体二次轴的交角越接近 90° ，晶体点阵结构的对称性就越接近 i 对称，晶体的倍频效应也越小（关于该论点的数学论证，作者将另文发表）。作为初步近似，2, 4-(NO₂)₂C₆H₃NH 分子碎片可看作一维倍频基团，其 a 轴相当于 C_{∞} 对称轴。计算表明，在本文所研究的晶体中，NaAP 分子的 a 轴与晶体三个二次轴的交角的最大值为 82.1° ，HAP 分子时则为 88.6° 。这两个角度值都大于 MAP 分子的 a 轴与 MAP 晶体的二次轴的夹角 (78.8°)。这意味着倍频分子碎片 2, 4-(NO₂)₂C₆H₃NH 在 NaAP·HAP 晶体中的取向要比在 MAP 晶体中的取向更不利于晶体的倍频效应。实验测得，NaAP·HAP 晶体粉末的二次谐波强度 $I_{2\omega}(\text{NaAP}\cdot\text{HAP})$ 是 KDP 的 $I_{2\omega}(\text{KDP})$ 的 5 倍，而 $I_{2\omega}(\text{MAP}) = 50I_{2\omega}(\text{KDP})$ 。晶胞中 NaAP 和 HAP 两分子的大 π 共轭体系的相对取向，使得这两个分子的倍频效应相互叠加。NaAP·HAP 晶体的倍频效应主要来源于 HAP 分子的贡献（这些结论的详细依据，也将另文中一并发表）。

在籽晶生长实验中，我们观察到，NaAP·HAP 在通常条件下比起 MAP 更容易长出质量较好的晶体，即 NaAP·HAP 晶体具有离子性晶体的特点—易于生长和培养。我们试图把离子性晶体较易生长的优点和有机 π 共轭分子具有很强倍频效应的长处结合起来，以设计和筛选高效倍频晶体材料。作为系列研究，我们依据这一思想，已筛选出比 NaAP·HAP 倍频效应更好的 2, 4-二硝基苯丙氨酸的吡啶鎓盐 (PAP)，其 $I_{2\omega}(\text{PAP}) = 100I_{2\omega}(\text{KDP})$ 。

致谢：中科院福建物质结构研究所吴柏昌同志在测定 SHG 相对强度，杨文火同志在测定 NMR 谱方面均给予了热忱的支持，特致以诚挚的感谢。

参 考 文 献

- [1] Oudar, J.L., Hierle, R., *J. Appl. Phys.*, **48**, 2699(1977).
- [2] Knossow, M. et al., *Cryst. Struct. Comm.*, **5**, 719(1976).
- [3] Klemperer, W., Pimentel, G.C., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1399(1954).
- [4] Oudar, J.L., Zyss, J., *Phys. Rev.*, **A**, **26**, 2016(1982).

**SYNTHESIS, MOLECULAR STRUCTURE AND SECOND-HARMONIC
GENERATION EFFECT FOR SODIUM N-(2,4-DINITROPHENYL)
AMINOPROPIONATE-N-(2,4-DINITROPHENYL)
AMINOPROPIONIC ACID**

Liu Shixiong Li Songxian Lin Lifeng Lin Fan

(Center for Research in Solid Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

A new crystal of nonlinear optics, NaAP · HAP, has been synthesized and studied. The crystal is orthorhombic with $a = 25.773(6)$, $b = 12.377(3)$, $c = 7.2037(6) \text{ \AA}$, $V = 2298 \text{ \AA}^3$, space group $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $D_c = 1.54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The structure was solved by combined method of direct method and Patterson function method, and then refined by least-square method to a final reliability of $R = 0.049$ for 1804 mean observation reflections. The structure consists of HAP molecule ($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), AP^- anion and Na^+ cation. In this crystal sodium cation is surrounded by six oxygen atoms, these NaO_6 octahedra are linked together by sharing oxygen vertex, forming an infinite chain. The order of measured relative intensities $I^{2\omega} / I_{\text{KDP}}^{2\omega}$ of the second-harmonic signal for MAP and for NaAP · HAP can be explained on the basis of steric factor.

Keywords: sodium N-(2,4-dinitrophenyl) aminopropionate acid-salt compound
 crystal structure second-harmonic generation effect